

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/066241 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B05D 5/08, C09D 5/03, 5/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, PATENTE - MARKEN, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01109
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 2003 (05.02.2003) (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 05 007.4 7. Februar 2002 (07.02.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). DRÖSCHER, Michael [DE/DE]; Hetkerbruch 34, 46286 Dorsten (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PROTECTIVE LAYERS WITH DIRT AND WATER REPELLING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SCHUTZSCHICHTEN MIT SCHMUTZ- UND WASSERABWEISENDEN EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to a method, whereby a coating having dirt and water repelling properties can be applied to all objects in a non-permanent manner. It is common nowadays to provide objects with self-cleaning properties by producing a surface structure consisting of protuberances and grooves having a given height and at a given spacing on the surface of the objects. This is normally done by embossing said structures or by fixing structure-forming particles by means of a carrier system. The surfaces are thus permanently provided with a self-cleaning surface. In case of scratching, discoloring or other type of damage to the surface or surface structure, said coating cannot be easily removed and replaced and the object has to be either treated once again, its surface structured removed in a complicated manner or the object disposed of. The inventive coating can be removed from the object with relatively easy mechanical means. Furthermore, the inventive coating can be easily produced by applying a suspension consisting of an alcohol and structure-giving particles on the object.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren, mit dem nicht permanent auf alle Gegenstände eine Beschichtung, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist, aufgebracht werden kann. Es ist heutzutage üblich Gegenstände mit selbstreinigenden Eigenschaften auszustatten, in dem eine Oberflächenstruktur aus Erhebungen und Vertiefungen, die eine bestimmte Höhe und einen bestimmten Abstand aufweisen müssen, auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt werden. Üblicherweise geschieht dies durch Abprägen solcher Strukturen oder durch Befestigen von strukturbildenden Partikeln mittels eines Trägersystems. Auf diese Weise werden die Oberflächen permanent mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstet. Bei einem Verkratzen, einer Verfärbung oder einer andersartigen Beschädigung der Oberfläche bzw. Oberflächenstruktur kann diese nicht einfach entfernt und wieder neu aufgebracht werden, sondern der Gegenstand muss entweder erneut behandelt, aufwendig von der Oberflächenstruktur befreit oder entsorgt werden. Die erfindungsgemäße Beschichtung lässt sich dagegen durch relativ einfache mechanische Mittel wieder von den Gegenständen entfernen. Die erfindungsgemäße Beschichtung ist außerdem einfach herzustellen, in dem eine Suspension eines Alkohols und strukturgebender Partikel auf den Gegenstand aufgebracht wird.

WO 03/066241 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden flächigen Beschichtungen auf Gegenständen, wobei bei der Beschichtung hydrophobe Partikel auf die Oberfläche der Gegenstände aufgebracht werden und so eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt wird, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist.

- Das Prinzip von selbstreinigenden Beschichtungen ist allgemein bekannt. Zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche muss die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US-P 3,354,022).

- Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von  $> 1$  und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige  $\mu\text{m}$  voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

- CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

- EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die

Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

5

WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200  $\mu\text{m}$  und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$ . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im  $\mu\text{m}$ -Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen.

Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, die das Aufbringen von Partikeln auf eine

Oberfläche nutzen (US 5 599 489).

In neuerer Zeit ist versucht worden, selbstreinigende Oberflächen auch auf Textilien bereitzustellen. Es wurde gefunden, dass durch Aufbringen von Aerosilen auf Textilien  
5 selbstreinigende Oberflächen erzeugt werden können. Die Aerosile werden hierbei mit einem Lösungsmittel in die Polymermatrix der Textilfaser eingebunden.

In DE 101 18 348 werden Polymerfasern mit selbstreinigenden Oberflächen beschrieben, bei denen die selbstreinigende Oberfläche durch Einwirken eines Lösemittels, welches  
10 strukturbildende Partikel aufweist, Anlösen der Oberfläche der Polymerfasern durch das Lösemittel, Anheften der strukturbildenden Partikel an die angelöste Oberfläche und Entfernen des Lösemittels, erhalten wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass beim Verarbeiten der Polymerfasern (Spinnen, Stricken etc.) die strukturbildenden Partikel und damit die Struktur, welche die selbstreinigende Oberfläche bewirkt, beschädigt werden  
15 können oder unter Umständen sogar ganz verloren gehen können und damit der Selbstreinigungseffekt ebenfalls verloren geht.

In DE 101 18 346 werden textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen  
20 Basismaterial A und einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind, beschrieben, die durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A  
25 fest verbunden werden, erhalten werden. Der Nachteil dieses Verfahrens beruht allerdings auf einer sehr aufwendigen Veredelung der Textiloberflächen. Bei diesem Prozess ist es nötig, dass das Lösungsmittel genau auf das Basismaterial der Textilien abgestimmt werden muss. Bei Kleidungsstücken liegen in der Regel aber Mischgewebe vor, wodurch diese Abstimmung zusätzlich kompliziert wird. Bei ungenauer Abstimmung der Lösungsmittel kann es zur  
30 Zerstörung von Teilen des Kleidungsstückes kommen. Eine Behandlung der textilen Oberflächen ist also vor dem Schneiden nötig.

All diese Beschichtungen haben den Nachteil, dass sie permanent auf die Gegenstände aufgebracht sind und damit bei einem Verkratzen, einer Verfärbung oder einer andersartigen Beschädigung der Oberfläche bzw. Oberflächenstruktur diese nicht einfach entfernt und wieder neu aufgebracht werden kann. Bei einer solchen Beschädigung muss der Gegenstand  
5 entweder erneut behandelt, aufwendig von der Oberflächenstruktur befreit oder entsorgt werden.

WO 00/58410 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von ablösbaren Beschichtungen mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften, wobei die selbigen durch Aufsprühen von  
10 hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol oder Wachsen hergestellt werden. Diese Beschichtungen sind durch starke mechanische Kräfte wie z. B. Kratzen, Bürsten oder Hochdruckbehandlung mit Wasser oder durch eine Behandlung mit Wasser, welches Detergenzien enthält, die einen Teil der Strukturbildner auflösen, von den Gegenständen zu entfernen. Nachteilig hieran sind die starken Kräfte die  
15 notwendig sind, um die Beschichtung mechanisch wieder zu entfernen, so dass immer die Gefahr besteht, dass beim Entfernen der Beschichtung auch der Gegenstand selbst beschädigt wird. Eine Behandlung mit Wasser, welches Detergenzien enthält, kann ebenfalls je nach Beschaffenheit des Gegenstandes zur Beschädigung des selben führen.

20 In DE 101 35 157 wird ein Verfahren zur Beschichtung von Textilien während eines chemischen Reinigungsvorgangs beschrieben, bei dem strukturbildende Partikel dem Reinigungsmittel zugegeben werden. Als Reinigungsmittel werden relativ aggressive organische Lösungsmittel, wie z. B. Trichlorethylen vorgeschlagen, deren Verwendung zu einer mechanischen Verankerung der Partikel an der Struktur der Textilien führt, was zur  
25 Beschädigung des zu beschichtenden Gegenstands führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb ein Verfahren zur Herstellung von schmutz- und wasserabweisenden, flächigen Beschichtungen auf Gegenständen bereitzustellen, mit welchem auch Gegenstände aus empfindlichen Materialien mit einer  
30 relativ stabilen aber mit einfachen Mitteln abzulösenden Beschichtung ausgerüstet werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Aufbringen von Suspensionen, die einen Alkohol und z. B. hydrophobe strukturbildende Kieselsäurepartikel aufweisen, auf die Oberfläche eines Gegenstands und anschließendes Entfernen des Alkohols Beschichtungen mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften erhalten werden können, die relativ stabil bei Beregnung sind, aber auch mit einfachen Mitteln wieder entfernt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von ablösbaren, schmutz- und wasserabweisenden flächigen Beschichtungen auf Gegenständen, wobei bei der Beschichtung hydrophobe Partikel auf die Oberfläche der Gegenstände aufgebracht werden und so eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt wird, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass hydrophobe Partikel, vorzugsweise hydrophobe Kieselsäure, in einem Alkohol suspendiert werden und diese Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und der Alkohol anschließend entfernt wird.

Ebenso sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Gegenstände, die auf zumindest einer Oberfläche mit einer wasser- und schmutzabweisenden Beschichtung hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 ausgerüstet sind.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine nicht permanente Schutzbeschichtung mit wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften für Gegenstände wobei die Schutzbeschichtung durch das Aufprallen von Flüssigkeitstropfen mit einem Impuls größer 12 mNs von der Oberfläche des Gegenstandes entfernt werden kann.

Im Übrigen ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien

oder Arbeitskleidung sowie die Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Imprägniersprays.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren, mit dem ablösbare, schmutz- und wasserabweisende Beschichtungen hergestellt werden können.

Die Erfindung hat den Vorteil, dass auf einfache Art und Weise Gegenstände mit einer schmutz- und wasserabweisenden nicht permanenten Schicht ausgerüstet werden können, wobei die Auswahl der Gegenstände, die mit einer solchen Beschichtung ausgerüstet werden können, nur durch die Verträglichkeit gegenüber Alkoholen bestimmt wird.

Im Gegensatz zu Verfahren gemäß dem Stand der Technik ist die erfindungsgemäße Beschichtung mit einer ablösbaren schmutzabweisenden Schicht relativ schonend, da beim Aufbringen nur Alkohole als Suspensionsbasis eingesetzt werden und da das Ablösen der Beschichtung durch Wasser mit leicht erhöhtem Druck aber eben ohne die Verwendung von Detergenzien erfolgen kann.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Beschichtung ist nicht permanent und eignet sich deshalb besonders gut als Schutzbeschichtung von neuen Gegenständen vor Verschmutzung, z. B. beim Transport oder in den Verkaufsräumen. Die erfindungsgemäßen Schutzbeschichtungen sind aber auch problemlos durch Einwirken von Flüssigkeitstropfen unter erhöhtem Druck wieder ablösbar.

Das Verfahren zur Herstellung von ablösbaren, schmutz- und wasserabweisenden flächigen Beschichtungen auf Gegenständen, wobei bei der Beschichtung hydrophobe Partikel auf die Oberfläche der Gegenstände aufgebracht werden und so eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt wird, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist, zeichnet sich dadurch aus, dass hydrophobe Partikel in einem Alkohol suspendiert werden und diese Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und der Alkohol anschließend entfernt wird.



Als Alkohol sind alle bei Raumtemperatur flüssigen Alkohole einsetzbar, insbesondere Methanol, Ethanol und Isopropanol. Ganz besonders bevorzugt wird Ethanol als Alkohol eingesetzt. Es kann aber auch vorteilhaft sein, wenn die Suspension eine Mischung von Alkoholen aufweist.

5

Das Aufbringen der Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Aufbringen der Suspension durch Tauchen des Gegenstandes in die Suspension und anschließendes Abtropfen oder durch Aufsprühen der Suspension auf den Gegenstand. Überraschenderweise können insbesondere durch das Aufbringen der Suspension durch Aufsprühen besonders haltbare Beschichtungen, die eine geringere Kratz- und Abriebempfindlichkeit aufweisen, insbesondere auf Polymeroberflächen, erzeugt werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass Alkohol auf Polymeroberflächen den Ladungsausgleich erleichtert und so die lokalen elektrischen Felder reduziert werden. Durch diese Reduktion können sich die Partikel leichter in den immer vorhandenen Oberflächenrauigkeiten verankern. Beim Sprühvorgang lagern sich die Teilchen aufgrund ihrer kinetischen Energie noch fester in die vorhandenen Oberflächenrauigkeiten der Polymermatrix ein. Vorzugsweise erfolgt das Aufsprühen der Suspension mittels einer Sprühvorrichtung, die eine Düse mit einem Durchmesser von 0,05 bis 2 mm, bevorzugt mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,9 mm, aufweist. Das Versprühen der Suspension erfolgt bevorzugt mit einem Druck von 1 bis 10 bar.

15

20

Das Entfernen des Alkohols erfolgt durch Verdampfung bzw. Verflüchtigung, wobei das Verdampfen bzw. Verflüchtigen durch den Einsatz erhöhter Temperaturen oder durch den Einsatz von Unterdruck bzw. Vakuum beschleunigt werden kann.

25

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Besonders bevorzugt können die Partikel Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE sein. Besonders bevorzugt werden als hydrophobe Partikel

30

Kieselsäuren eingesetzt.

Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 0,01 bis 50  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30  $\mu\text{m}$  aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100  $\mu\text{m}$  zusammenlagern.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben. Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich, also im Bereich von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt von 10 bis 100 nm, auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Unter Feinstruktur werden Strukturen verstanden, die Höhen, Breiten und Abstände in den genannten Bereichen aufweisen. Solche Partikel weisen vorzugsweise zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren auf.

Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobe Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z. B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelte Partikel. Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobisierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Beispiel für hydrophobe Partikel sind z. B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z. B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Suspension von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 Gew.-% hydrophobe Partikel in dem Alkohol auf.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen sind schmutz- und wasserabweisend und weisen vorzugsweise Erhebungen, gebildet durch die Partikel und gegebenenfalls die Feinstruktur der Partikel, mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 25  $\mu$ m und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 25  $\mu$ m, vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 100 nm bis 10  $\mu$ m und/oder einem mittleren Abstand von 100 nm bis 10  $\mu$ m und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 100 nm bis 4  $\mu$ m und/oder einen mittleren Abstand von 100 nm bis 4  $\mu$ m auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,3 bis 1  $\mu$ m und einem mittleren Abstand von 0,3 bis 1  $\mu$ m auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellte die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar. Die mittlere Breite der Erhebungen beträgt vorzugsweise von 50 nm bis 25  $\mu$ m, bevorzugt von 100 nm bis 10  $\mu$ m und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 1  $\mu$ m. Die mittlere Breite der Erhebungen wird in halber Höhe der Erhebungen gemessen und über die kleinste und größte Breite gemittelt. Die mittlere Breite eines Kegels oder eines Zylinders entspricht somit dem Durchmesser des Zylinders bzw. Kegels in halber Höhe. Die mittlere Breite eines Würfels ergibt sich als das Mittel aus Länge der Seitenfläche plus Länge der Flächendiagonalen.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Oberflächen weisen vorzugsweise einen Randwinkel für Wasser von größer 145 °, bevorzugt größer 150 °, besonders bevorzugt größer 155 ° und ganz besonders bevorzugt größer 160 ° auf.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen lassen sich auf einfache Weise durch einem Wasserstrahl wieder von dem beschichteten Gegenstand ablösen. Vorzugsweise ist die Beschichtung mittels eines Wasserstrahls vom Gegenstand ablösbar, der einen Impuls größer 12 mNs und kleiner 60 mNs vorzugsweise kleiner 30 mNs und größer 15 mNs hat. Zum Ablösen der Beschichtung sind keine Detergenzien im Wasser notwendig.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Gegenstände, die auf zumindest einer

Oberfläche mit einer wasser- und schmutzabweisenden Beschichtung ausgerüstet sind, hergestellt werden. Die Gegenstände bzw. die zu beschichtende Oberflächen können aus den unterschiedlichsten Stoffen, wie z. B. Metall, Kunststoff, Polymer, Holz, Keramik oder Glas bestehen.

5

Die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung für Gegenstände, wobei die Beschichtung wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften aufweist und die z. B. gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann, kann durch Behandlung mit Flüssigkeitstropfen, die mit einem Impuls größer 12 mNs auf die Oberfläche auftreffen, auf  
0 einfache Weise von der Oberfläche des Gegenstandes entfernt werden. Dieser Wert entspricht dem Impuls eines Regentropfen der mit der doppelten Geschwindigkeit zur Erde fällt wie er in der Natur normalerweise vorzufinden ist. Die Schutzbeschichtung ist also in normalem Regen stabil.

15 Die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung kann z. B. zum Schutz von Gegenständen, wie z. B. Transportmittel, wie z. B. Schiffe, Flugzeuge oder Kraftfahrzeuge, wie z. B. Autos, Busse, Lastkraftwagen, Motorräder oder Fahrräder, oder Werkzeugmaschinen vor Verschmutzung beim Transport und in Verkaufsräumen eingesetzt werden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien  
25 oder Arbeitskleidung verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann außerdem in Imprägniersprays Verwendung finden. Mit solchen Sprays lassen sich z. B. Gartenmöbel, Autofelgen, Autolacke, Duschen, Fliesen, Flächen im Sanitärbereich allgemein, Waschküchen und ähnliches mit ablösbaren schmutz-  
30 und wasserabweisenden Beschichtungen ausrüsten. Ein solches Imprägnierspray weist als Wirkstoff vorzugsweise eine Suspension von hydrophoben Partikeln in einem Alkohol wie

oben beschrieben auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie seine Verwendung wird im Folgenden beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

5

An Hand der Figuren Fig. 1 bis 4 wird das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Beschichtung näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

10

Fig. 1 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer PET-Folie, die entsprechend Beispiel 1 in eine Suspension aus 1 % Aerosil R8200 in Ethanol getaucht wurde. Fig. 2 zeigt eine Aufnahme des selben Gegenstandes, der mit einem Wasserstrahl mit einem Impuls von 15 mNs, gemäß Beispiel 2 von der Beschichtung befreit wurde. Es zeigt sich, dass die Beschichtung ohne Beschädigung des Gegenstandes vollständig von diesem abgelöst werden konnte.

15

Fig. 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer PET-Folie, die entsprechend Beispiel 3 mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung ausgerüstet worden ist. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme des selben Gegenstandes, der mit einem Wasserstrahl mit einem Impuls von 20 mNs, gemäß Beispiel 4 von der Beschichtung befreit wurde. Es zeigt sich, dass die Beschichtung ohne Beschädigung des Gegenstandes vollständig von diesem abgelöst werden konnte.

20

#### Beispiel 1:

Eine Folie aus Polyethylenterephthalat (PET-Folie) wird in eine Suspension aus 1 % Aerosil R8200 (Degussa AG) in Ethanol getaucht. Nach dem Abtropfen wird die erhaltene Beschichtung getrocknet. Es wurden Versuche zur Selbstreinigung durchgeführt, wobei sich gezeigt hat, dass Russ, der auf die Beschichtung aufgebracht wurde, durch Beregnen der Beschichtung abgewaschen werden konnte. Der gemessene Randwinkel eines Wassertropfens auf der Oberfläche betrug 153 ° und bei einem Winkel von 4 ° zur Horizontalen rollte ein 60 µl Wassertropfen von der Ebene ab. Durch das Beregnen konnte keine Veränderung der Beschichtung festgestellt werden (Fig.1).

30

**Beispiel 2:**

Der beschichtete Gegenstand aus Beispiel 1 wurde mit einem Wasserstrahl von der Beschichtung befreit. Der Wasserstrahl wies einen Impuls von 15 mNs auf. Nach der Behandlung mit dem Wasserstrahl konnte festgestellt werden, dass die Beschichtung  
5 vollständig entfernt worden war (Fig.2).

**Beispiel 3:**

Eine PET-Folie wie in Beispiel 1 wird mit dem Inhalt einer Sprühdose besprüht, die eine Suspension aus 1,5 % hydrophober Kieselsäure (Aerosil R8200, Degussa AG) in Ethanol und  
10 ein Treibmittel (Drivosol®, Hersteller Degussa AG) unter einem Druck von 3,2 bar aufweist. Der Durchmesser der Düse der Sprühdose betrug 0,5 mm. Es wurden wiederum Versuche zur Selbstreinigung durchgeführt, wobei sich gezeigt hat, dass Russ, der auf die Beschichtung aufgebracht wurde, durch Beregnen der Beschichtung abgewaschen werden konnte. Der Abrollwinkel eines 60 µl Tropfens betrug 0,2 ° und die Randwinkel (Fortschreit- und  
15 Rückzugswinkel) betrugen 160,2 ° und 160 °. Durch das Beregnen konnte keine Veränderung der Beschichtung festgestellt werden (Fig.3 ).

**Beispiel 4:**

Es wurde versucht, die Platte aus Beispiel 3 entsprechend Beispiel 2 von der Beschichtung zu  
20 befreien. Es konnte festgestellt werden, dass die Beschichtung sich bei den in Beispiel 2 gewählten Parametern nicht Ablösen ließ. Erst als der Wasserstrahl einen Impuls von 20 mNs aufwies konnte die Beschichtung vollständig von der Platte entfernt werden (Fig. 4).

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von ablösbaren schmutz- und wasserabweisenden flächigen Beschichtungen auf Gegenständen, wobei bei der Beschichtung hydrophobe Partikel auf  
5 die Oberfläche der Gegenstände aufgebracht werden und so eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen auf der Oberfläche der Gegenstände erzeugt wird, die schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften aufweist,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die hydrophoben Partikel in einem Alkohol suspendiert werden und diese  
10 Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht und der Alkohol anschließend entfernt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass als Alkohol Methanol, Ethanol oder Isopropanol eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Aufbringen der Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes  
20 durch Tauchen des Gegenstandes in die Suspension erfolgt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Aufbringen der Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes  
25 durch Aufsprühen der Suspension auf den Gegenstand erfolgt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen, eingesetzt werden.

5

7. Verfahren gemäß Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen, eingesetzt werden.

10

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, eingesetzt werden.

15

9. Verfahren nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren, eingesetzt werden.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

25

11. Gegenstände, die auf zumindest einer Oberfläche mit einer wasser- und schmutzabweisenden Beschichtung hergestellt nach einem Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10 ausgerüstet sind.

30



12. Ablösbare Schutzbeschichtung mit wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften für Gegenstände wobei die Schutzbeschichtung durch das Aufprallen von Tropfen mit einem Impuls größer 12 mNs von der Oberfläche des Gegenstandes entfernt werden kann.
- 5 13. Schutzbeschichtung gemäß Anspruch 12, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
14. Schutzbeschichtung gemäß Anspruch 12 oder 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Schutzbeschichtung zum Schutz von Gegenständen vor Verschmutzung beim  
10 Transport und in Verkaufsräumen eingesetzt wird.
15. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport,  
15 Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.
16. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Imprägniersprays.  
20
17. Imprägnierspray, welches eine Suspension von hydrophoben Partikeln in einem Alkohol aufweist.



Fig. 1

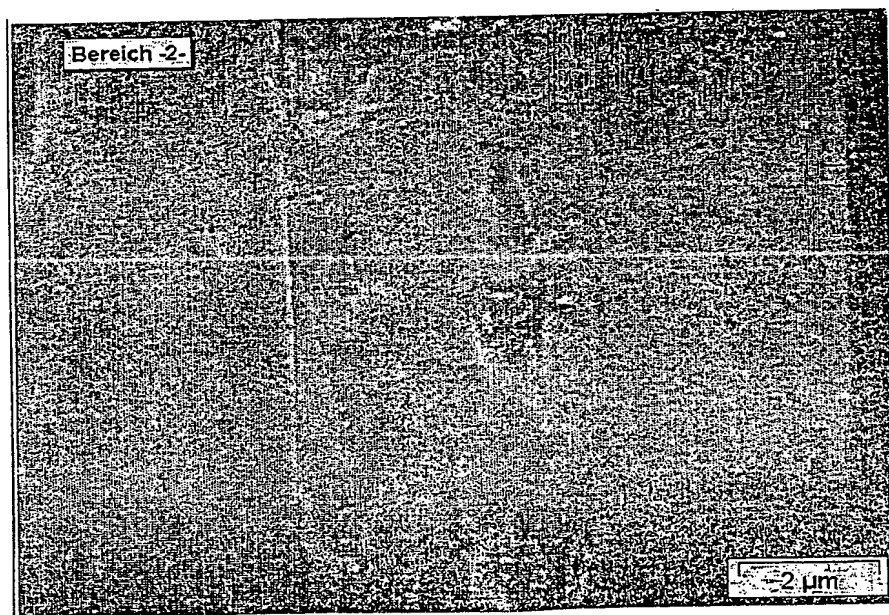


Fig. 2

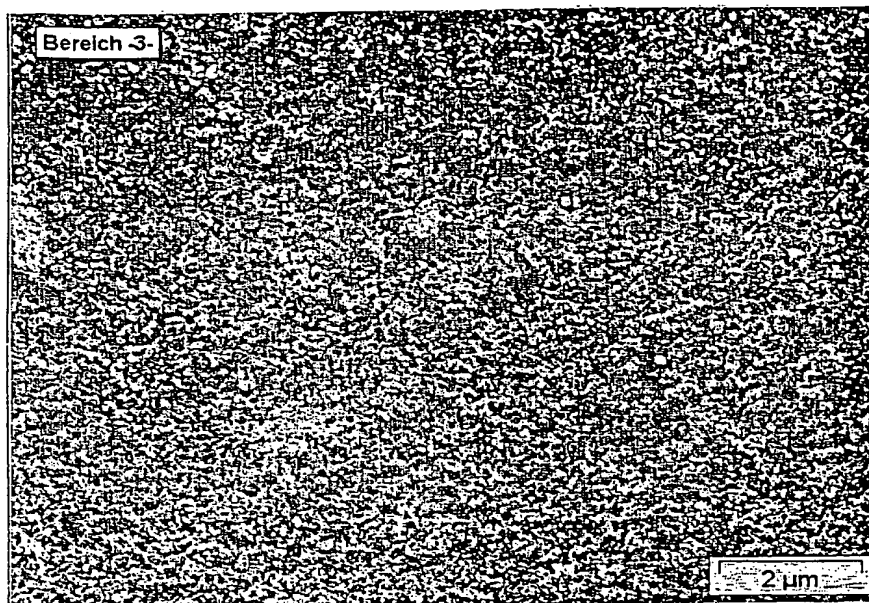


Fig. 3

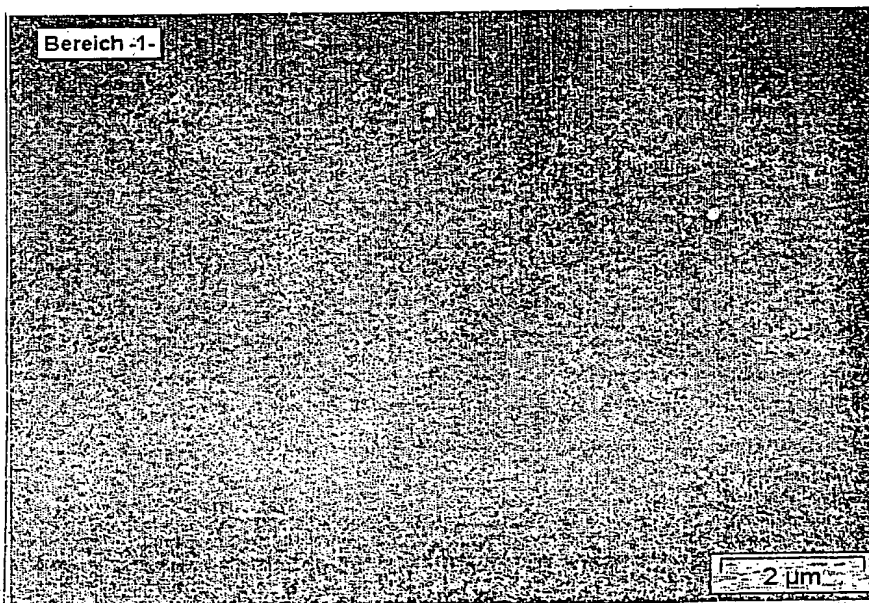


Fig. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B05D5/08 C09D5/03 C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 B05D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 21 885 A (BAYER AG) 16 November 2000 (2000-11-16) column 1, line 40 -column 2, line 31; claims; examples 2-4 column 6, line 51-68 column 7, line 1-7	1-17
X	DE 25 03 962 A (THOMAE GMBH DR K) 5 August 1976 (1976-08-05) page 7, line 1-4; claims 1,3,4	17
P, X	EP 1 249 468 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16 October 2002 (2002-10-16) the whole document	1-17
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2003

Date of mailing of the international search report

14/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bjola, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/01109

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 084016 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 24 October 2002 (2002-10-24) the whole document	1-16
P,X	WO 03 008697 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 30 January 2003 (2003-01-30) the whole document	1-16
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4 August 1999 (1999-08-04) cited in the application claims	1,5-10
A	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application claims 1,5,6,8	1-17

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01109

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19921885	A	16-11-2000	DE 19921885 A1	16-11-2000
			AU 4403500 A	05-12-2000
			WO 0069954 A1	23-11-2000
DE 2503962	A	05-08-1976	DE 2503962 A1	05-08-1976
EP 1249468	A	16-10-2002	DE 10118349 A1	17-10-2002
			EP 1249468 A2	16-10-2002
			JP 2002322299 A	08-11-2002
			US 2002150723 A1	17-10-2002
WO 02084016	A	24-10-2002	DE 10118346 A1	17-10-2002
			WO 02084016 A1	24-10-2002
WO 03008697	A	30-01-2003	DE 10135157 A1	06-02-2003
			WO 03008697 A2	30-01-2003
EP 0933388	A	04-08-1999	DE 19803787 A1	05-08-1999
			AT 226227 T	15-11-2002
			DE 59805966 D1	21-11-2002
			DK 933388 T3	24-02-2003
			EP 0933388 A2	04-08-1999
			JP 11286047 A	19-10-1999
WO 0058410	A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
			BG 105920 A	31-05-2002
			CN 1344297 T	10-04-2002
			CZ 20013361 A3	13-02-2002
			EE 200100494 A	16-12-2002
			WO 0058410 A1	05-10-2000
			EP 1171529 A1	16-01-2002
			HR 20010699 A1	31-12-2002
			HU 0200452 A2	28-11-2002
			JP 2002540283 T	26-11-2002
			NO 20014618 A	25-09-2001
			SK 13402001 A3	09-05-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01109

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B05D5/08 C09D5/03 C09D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B05D C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 21 885 A (BAYER AG) 16. November 2000 (2000-11-16) Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 2, Zeile 31; Ansprüche; Beispiele 2-4 Spalte 6, Zeile 51-68 Spalte 7, Zeile 1-7	1-17
X	DE 25 03 962 A (THOMAE GMBH DR K) 5. August 1976 (1976-08-05) Seite 7, Zeile 1-4; Ansprüche 1,3,4	17
P,X	EP 1 249 468 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) das ganze Dokument	1-17
	---	
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bjola, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01109

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
P, X	WO 02 084016 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) das ganze Dokument	1-16
P, X	WO 03 008697 A (NUN EDWIN ; OLES MARKUS (DE); CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH (DE)) 30. Januar 2003 (2003-01-30) das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4. August 1999 (1999-08-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,5-10
A	WO 00 58410 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,5,6,8	1-17

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19921885 A	16-11-2000	DE 19921885 A1	16-11-2000
		AU 4403500 A	05-12-2000
		WO 0069954 A1	23-11-2000
DE 2503962 A	05-08-1976	DE 2503962 A1	05-08-1976
EP 1249468 A	16-10-2002	DE 10118349 A1	17-10-2002
		EP 1249468 A2	16-10-2002
		JP 2002322299 A	08-11-2002
		US 2002150723 A1	17-10-2002
WO 02084016 A	24-10-2002	DE 10118346 A1	17-10-2002
		WO 02084016 A1	24-10-2002
WO 03008697 A	30-01-2003	DE 10135157 A1	06-02-2003
		WO 03008697 A2	30-01-2003
EP 0933388 A	04-08-1999	DE 19803787 A1	05-08-1999
		AT 226227 T	15-11-2002
		DE 59805966 D1	21-11-2002
		DK 933388 T3	24-02-2003
		EP 0933388 A2	04-08-1999
		JP 11286047 A	19-10-1999
WO 0058410 A	05-10-2000	AU 4106300 A	16-10-2000
		BG 105920 A	31-05-2002
		CN 1344297 T	10-04-2002
		CZ 20013361 A3	13-02-2002
		EE 200100494 A	16-12-2002
		WO 0058410 A1	05-10-2000
		EP 1171529 A1	16-01-2002
		HR 20010699 A1	31-12-2002
		HU 0200452 A2	28-11-2002
		JP 2002540283 T	26-11-2002
		NO 20014618 A	25-09-2001
		SK 13402001 A3	09-05-2002

